

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Б. В. ТРОНОВ, Н. А. ХИТРИНА

При исследовании комплексообразующих систем различными методами нередко случаи несовпадения результатов. Это может быть обусловлено несколькими причинами.

Прежде всего образование комплексного соединения может заметно изменить то свойство изучаемых соединений, которое положено в основу какого-либо определенного метода физико-химического анализа, и мало повлиять на другое свойство, используемое при другом методе. Особенно чувствительными оказываются методы, связанные с появлением у комплекса легко наблюдаемого нового свойства, отсутствующего у отдельно взятых компонентов системы. Сюда относится, например, колориметрирование. Так бесцветные амины с бесцветными же или почти бесцветными нитросоединениями дают весьма заметно окрашенные комплексы. Между тем криоскопический метод при системах амин-нитропроизводное дает отрицательные результаты. Очевидно, в этих системах возникают комплексные соединения, но очень нестойкие. Находящееся в растворе ничтожное количество комплекса (может быть, порядка тысячных долей процента) практически не влияет на температуру замерзания, но сообщает смеси вполне заметную окраску.

Хорошие результаты получаются иногда при определении электропроводности, которая возрастает благодаря комплексообразованию во много раз. То же можно сказать о гальванометрическом методе Б. В. Тронова и Л. П. Кулева [1]. Между тем применение к тем же системам рефрактометрического метода давало отрицательный результат. Это было замечено, например, при исследовании систем: ацетоуксусный эфир-фенол, нитробензол-фенол, нитробензол-изовалерьяновая кислота, нитробензол-ацетоуксусный эфир [2].

По-видимому, в этих системах образование комплекса мало влияет на показатель преломления; между тем при электрохимическом методе, например, для смеси нитробензола с изовалерьяновой кислотой отклонение стрелки милливольтметра было в 700 раз более, чем для чистой кислоты.

Кроме того, различные методы исследования применяются иногда при разных условиях, что тоже может очень сказываться на результатах исследования. Так термический анализ, который вообще считается едва ли не самым надежным из физико-химических методов, обычно требует нагревания, а комплексы при высокой температуре часто разлагаются. Если, например, при 100° мы не обнаруживаем комплексообразования, а работая каким-либо другим методом при 20° получаем положительный результат, то отсюда вовсе не следует, что какой-нибудь из этих методов неправилен. При 20° вполне возможно наличие комплексного соединения, распадающегося к 100°.

Комплексы, находимые в растворах, вполне могут иметь иной состав, чем соединения тех же компонентов, выделяющиеся в кристаллическом виде. Иногда комплексное соединение, очень хорошо обнаруживаемое в жидкой среде и по ряду признаков не такое уж нестойкое, вовсе не удает-

ся выделить, так как энергия образования кристаллов этого соединения меньше энергии кристаллизации его составных частей. В некоторых случаях мы получали отрицательные результаты при топахимическом исследовании таких систем, где даже термический анализ (не говоря уже о более чувствительном колориметрическом) определенно указывает на комплексообразование. Системы хинон-фенантрен и хинон-аценафтен [3] дали максимумы на кривых плавкости. Значит, при охлаждении таких смесей выделялись кристаллы комплексных соединений. Между тем пары хинона совершенно не поглощались кристаллами фенантрена и аценафтена. Надо думать, здесь имеет решающее значение строение кристаллов этих углеводородов; очевидно, молекулы хинона не могут проникнуть в кристаллическую решетку фенантрена или аценафтена. То же наблюдалось и при антрацене, но с ним хиноновый комплекс был найден только колориметрически; термический анализ исключался, так как требовал нагревания до температуры, при которой происходило осмоление.

Все сказанное приводит к необходимости применения к каждой комплексообразующей системе нескольких методов исследования. Да и один и тот же метод желательно, по возможности, испытать при разных условиях, в частности при разных температурах.

Нас заинтересовал следующий факт. Изучая некоторые комплексообразующие системы, мы заметили, что особые точки диаграмм состав-свойство, указывающие обычно на состав комплексного соединения, находятся слишком близко к краю диаграммы. Например, при колориметрическом исследовании системы пиперидин-метадинитробензол максимум окраски отвечает молекулярному отношению 1:9 [4]. Часто образование комплексов с большим избытком одного из компонентов приходилось наблюдать при применении нашего электрохимического метода. Так в смесях спиртов с эфирами борной кислоты вместо давно известных комплексов типа 1:1 мы находим «сверхкомплексные» соединения приблизительного состава 9:1 [5]. Такие же результаты иногда получались при изучении комплексообразования альдегидов и кетонов с другими органическими веществами.

Эти результаты, особенно то, что было найдено для эфиров борной кислоты, наводят на мысль о возможности образования в некоторых системах комплексных молекул определенного довольно простого состава, например, 1:1 или 1:2, к которым потом присоединяются в большом числе молекулы одного из компонентов, образуя «сверхкомплексные» сольваты. Состав этих сольватов может быть неопределенным и сильно зависеть от внешних условий, прежде всего от температуры.

В настоящей работе мы решили провести электрохимическое исследование ряда систем, в состав которых входят с одной стороны альдегиды и кетоны, с другой стороны фенолы и карбоновые кислоты.

Экспериментальная часть

Для работы были взяты: альдегиды уксусный, бензойный, салициловый, фурфурол, ацетон, ацетоуксусный эфир, фенол, два изомерных нафтола, уксусная кислота. Исследование проводилось в описанных ранее [6] условиях, т. е. с электродами из натрия и платины и с милливольтметром, имеющим внутреннее сопротивление 2167 ом и шкалу на 30,3 мв.

Результаты измерений даются в виде сводной таблицы, где для каждой системы приведены числа, характеризующие положение максимумов на кривой показаний милливольтметра (условно называем это значениями электродвижущей силы).

Сводная таблица

№ п. п.	Компоненты системы	Растворитель	Общая концентрация моли на литр	Температура в град.	% фенола или кислоты при максимумах эдс
1.	Ацетон+фенол	Бензол	1,67	9	50
2.	то же	Бензол	1,67	20	30
3.	Бензальдегид+альфа—нафтол	Эфир	0,67	10	30, 50
4.	то же	Эфир	0,67	22	50
5.	Бензальдегид+бета—нафтол	Эфир	0,67	10	50, 70
6.	то же	Эфир	0,67	22	30, 50, 70
7.	Ацетон+альфа—нафтол	85% бенз. 15% диокс.	0,83	12	35
8.	то же	85% бенз. 15% диокс.	0,83	26	40
9.	Ацетон+бета—нафтол	так же	0,83	11,5	30, 50 (перегиб)
10.	то же	так же	0,83	26	30, 50
11.	Салициловый альдегид+фенол	Бензол	3,33	8	30, 60
12.	то же	Бензол	3,33	26	30
13.	Ацетон+уксусн. кислота	Бензол	3,33	11	10
14.	то же	Бензол	3,33	25	20
15.	то же	Бензол	3,33	35	30
16.	Бензальдегид+уксусн. к-та	Бензол	3,33	10	10
17.	то же	Бензол	3,33	22	20
18.	Салициловый альдегид+уксусн. к-та	Бензол	5,0	10	20
19.	то же	Бензол	5,0	22	30, 50
20.	Фурфурол+уксусн. к-та	Бензол	2,0	8	10
21.	то же	Бензол	2,0	20	20
22.	Ацетоуксусн. эфир+уксусн. к-та	Бензол	2,22	8	30
23.	то же	Бензол	2,22	20	50

Обсуждение результатов

При исследовании комплексобразующих систем с фенолами оказалось, что в большинстве случаев значение электродвижущей силы при понижении температуры возрастает. Это происходит, надо думать, благодаря повышению содержания комплексов в растворах. Исключение наблюдалось только в опытах с салициловым альдегидом и фенолом. Возможно, что здесь содержание комплексного соединения при нагревании от 8 до 26° изменилось сравнительно мало и это изменение перекрывается возрастанием активности комплекса по отношению к натрию.

Места максимумов на кривых в ряде случаев оставались неизменными. Иногда они при охлаждении сдвигались в сторону фенолов. Интересно, что в системе ацетон-фенол при 20° комплекс имеет состав 2:1, при 8° получаем 1:1. Комплексов с большим избытком одного из компонентов во взятых в настоящей работе системах с фенолами не обнаружено.

При изучении систем с уксусной кислотой образование таких «сверх-комплексных» соединений обнаружено для ацетона, бензальдегида, фурфурола и, может быть, такого же типа комплекс дает салициловый альдегид. Здесь во всех случаях повышение температуры приводило к более простому молекулярному составу комплексных соединений, то есть непрочно присоединенные «лишние» молекулы одного из компонентов, именно альдегида или кетона, отрывались. Значения электродвижущей силы всегда возрастали с нагреванием и почти всегда возрастали сильно. Это трудно объяснить одним повышением реакционной способности благодаря нагреванию; очевидно, имело значение и изменение состава комплексов.

Выводы

1. Изучены электрохимическим методом 11 систем, в состав которых в качестве электронодоноров входили альдегиды и кетоны, в качестве электроноакцепторов — фенолы и уксусная кислота. Измерения производились при температуре от 8 до 26°.

2. Показано, что в системах, где при низких температурах возникают комплексы с большим избытком одной из составных частей, максимумы на диаграмме состав-свойство при повышении температуры сдвигаются в сторону более простых молекулярных отношений. В других системах места максимумов иногда тоже сдвигались, иногда оставались неизменными.

3. Предложено теоретическое объяснение найденных закономерностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тронов Б. В. и Кулев Л. П. Известия ТПИ, 64, 3, Томск, 1948.
2. Куликова Р. М. Труды ТГУ, 126, 103, 1954.
3. Тронов Б. В. и Соколов В. Б. Изв. ТПИ, 83, 91, Томск, 1956.
4. Тронов Б. В. и Стрельникова Н. Д. Изв. ТПИ, 71, 63, Томск, 1952.
5. Тронов Б. В. и Стрельникова Н. Д. Изв. ТПИ 77, 147, Томск, 1953.
6. Тронов Б. В., Хитрина Н. А. Статья, помещенная в этом сборнике.